

(18)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002025108 A**

(43) Date of publication of application: **25.01.02**

(51) Int. Cl **G11B 7/24**
C08F 8/04
C08J 5/00
// C08L 25:00

(21) Application number: **2000203472**

(22) Date of filing: **05.07.00**

(71) Applicant: **TEIJIN LTD**

(72) Inventor: **KONO KAZUTERU**
HASHIZUME KIYOSHIGE
IWATA KAORU
MATSUMURA SHUNICHI

**(54) OPTICAL DISK SUBSTRATE CONSISTING OF
ALICYCLIC POLYOLEFIN**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an optical disk substrate having a high light transmittance, little haze, low water absorption and a low index of double refraction.

SOLUTION: The optical disk substrate consists of an alicyclic polyolefin obtained by hydrogenating an

aromatic polyolefin in the presence of a hydrogenation catalyst and satisfying the following conditions (1)-(4); (1) the rate of hydrogenation of aromatic rings is 90-99.5%, (2) the alicyclic polyolefin does not show a peak and does not substantially show a signal in the range of 6.3-6.8 ppm in its IH-NMR spectrum measured in heavy chloroform at room temperature, (3) the reduction viscosity (in toluene, 0.5g/dl, 30°C) is ≤ 0.2 and (4) the thermal deformation temperature is $\leq 80^\circ\text{C}$.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	マークコード	(参考)
G11B 7/24	526	G11B 7/24	526	M 4F071
C08F 8/04		C08F 8/04		4J100
C08J 5/00	CES	C08J 5/00	CES	5D029
// C08L 25:00		C08L 25:00		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願2000-203472(P 2000-203472)

(22)出願日 平成12年7月5日(2000.7.5)

(71)出願人 000003001
帝人株式会社
大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

(72)発明者 河野 一輝
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 橋爪 清成
山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(74)代理人 100077263
弁理士 前田 純博

最終頁に続く

(54)【発明の名称】脂環族系ポリオレフィンからなる光ディスク基板

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、高い光線透過率、低いヘイズ、低吸水率、低複屈折率を備えた優れた光ディスク基板を提供することである。

【解決手段】 芳香族系ポリオレフィンを水添触媒存在下水素添加して得られかつ下記(1)~(4)

- (1) 芳香環水添率が90~99.5%
- (2) 重クロロホルム中室温で測定した¹H-NMRスペクトルにおいて6.3~6.8 ppmの領域に頂点ピークを実質的にシグナルを示さない
- (3) 還元粘度(トルエン中、0.5 g/dl、30℃)が0.2以上
- (4) 熱変形温度が80℃以上

を満足する脂環族系ポリオレフィンからなる光ディスク基板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ラジアル構造を有する芳香族系ポリオレフィンを水添触媒の存在下で水素化して得られかつ下記(1)～(4)

- (1) 芳香環水添率が90～99.5%
- (2) 重クロロホルム中、室温で測定した¹H-NMRスペクトルにおいて6.3～6.8 ppmの領域に頂点ピークを有するシグナルを実質的に示さない
- (3) 還元粘度(トルエン中、0.5 g/dl、30℃)が0.2以上
- (4) 熱変形温度(HDT)が80℃以上

を満足する脂環族系ポリオレフィンからなる光ディスク基板。

【請求項2】 芳香族系ポリオレフィンが、スチレンおよび共役ジエンとの共重合体である請求項1記載の光ディスク基板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は透明性、耐熱性、成形性に優れた脂環族系透明ポリオレフィンからなる光ディスク用基板に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ディスク基板、光学用レンズ等の光学材料に用いられるプラスチックには、透明性の他に、光学等方性(低複屈折性)、寸法安定性、耐候性、熱安定性等の様々な特性が要求される。従来これらの光学用途には、ポリカーボネートあるいはポリメタクリル酸メチルが主として用いられてきたが、ポリカーボネートは固有複屈折率が大きく成形物に光学異方性が生じやすいこと、またポリメタクリル酸メチルは吸水率が極めて高いため寸法安定性に乏しいこと、また耐熱性も低いことが問題点となっていた。現在の光ディスク基板にはポリカーボネートが用いられているが、近年、光磁気記録ディスク(MOD)の大容量化、あるいはデジタル多用途ディスクの開発、ブルーレーザーの開発に代表される記録密度の高密度化の進展に伴い、かかるポリカーボネートの複屈折の大きさ、吸湿によるディスクの反りの問題が懸念されるようになってきている。

【0003】 かかる状況から、近年ポリカーボネートの代替材料として非晶性ポリオレフィンと呼ばれる脂環族系ポリオレフィン樹脂の開発が盛んである。これらの一例としてポリスチレンの芳香族環を水素添加により水素化し、ポリビニルシクロヘキサン構造とした水素化ポリスチレンが提案されている(例えば特公平7-114030号公報)。かかる樹脂は、他の非晶性ポリオレフィンに比べて安価に製造できるという大きな利点を有する。また、水素化ポリスチレンの韌性改善を目指したものとして、スチレンにイソブレンやブタジエンといった共役ジエンをブロック共重合させてゴム成分を導入したスチレン-共役ジエンブロック共重合体の水素化物を光

ディスク基板をはじめとする光学用途に用いる例も報告されている(特許第2730053号公報、特許第2725402号公報)。本来、これらの水素化スチレン系芳香族炭化水素重合体の高い透明性を維持するためには水素化スチレン系芳香族炭化水素重合体を100%完全に水添した方が好ましい。しかしながら該水添は反応が進行するにつれて急激に遅くなるため、運転コストを考慮すると工業的実施に際しては水添反応が100%完結する前に反応を停止せざるをえない。かくして得られる水添不完全な水素化スチレン系芳香族炭化水素重合については疊合が高いことに起因して透明性が低くなってしまうことがしばしばであり、光ディスク基板として用いるには問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は高い光線透過率、低いヘイズ、低吸水率、低複屈折率を備えた優れた光ディスク基板を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 以上のような従来技術に鑑み、本発明者らは光ディスク基板として有用である光学用樹脂の上記のような諸欠点の改善を目的として、特にラジアル構造の芳香族系ポリオレフィンを水素化して得られる脂環族系ポリオレフィンに注目し透明性向上について鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。すなわち該水添反応が100%以下であっても、重クロロホルム中室温で測定した¹H-NMRスペクトルにおいて6.3～6.8 ppmの領域に頂点ピークを有するシグナルを実質的に示さないようなラジアル構造の脂環族系ポリオレフィンが高い透明性を有することを見出した。

【0006】 すなわち本発明は、芳香族系ポリオレフィンを水添触媒存在下水素添加して得られかつ下記(1)から(4)

- (1) 芳香環水添率が90～99.5%
- (2) 重クロロホルム中室温で測定した¹H-NMRスペクトルにおいて6.3～6.8 ppmの領域に頂点ピークを実質的にシグナルを示さない
- (3) 還元粘度(トルエン中、0.5 g/dl、30℃)が0.2以上
- (4) 熱変形温度が80℃以上

を満足する脂環族系ポリオレフィンからなる光ディスク基板である。

【0007】

【発明の実施の形態】 以下本発明において詳細に説明する。本発明における芳香族系ポリオレフィンとは芳香族ポリオレフィン、芳香族オレフィン-共役ジエン共重合体および両者のブレンドのことである。

【0008】 芳香族ポリオレフィンとは芳香族オレフィンの重合体である。芳香族オレフィンとしては例えばスチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2

一メチルスチレン、ビニルナフタリ等を挙げることができる。これらのうち価格の点からスチレンが特に好ましい。これらは単独あるいは2種類以上を組み合わせても良い。該芳香族ポリオレフィンはこれらの芳香族オレフィンをラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合など從来公知の方法によって合成することができる。該芳香族オレフィン-共役ジエン共重合体において、共役ジエンとしては例えばイソブレン、1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどが挙げられる。これらの中でも重合活性、経済性の面からイソブレン、1, 3-ブタジエンが好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種類以上組み合わせても良い。該共重合体における共役ジエン成分の割合は1~30重量%の範囲にあることが好ましい。耐衝撃性等の力学特性を向上させる観点からは共役ジエン成分が出来るだけ多いほうが良いが、あまり多すぎるとその凝集、結晶化が起りやすくなり透明性が低下し、また耐熱性も低下するため好ましくない。また共役ジエン成分が1重量%よりも少ないと、韌性改善効果が得られず好ましくない。より好ましくは共役ジエン成分が2~25重量%である。

【0009】該共重合体の種類としてはランダム共重合体、完全ブロック型共重合体、テーパー型共重合体などが挙げられる。ランダム共重合体とは芳香族オレフィン成分と共役ジエン成分がランダムに結合した共重合体である。完全ブロック共重合体とは芳香族オレフィンの重合体と共役ジエンの重合体でブロック構造を有する共重合体である。テーパー型共重合体とは芳香族オレフィンと共役ジエンの共重合組成比が断続的に変化した構造を有する共重合体である。これらのうち、耐衝撃性、耐熱性等を考慮して完全ブロック型共重合体、テーパー型共重合体が好ましい。

【0010】該芳香族オレフィン-共役ジエン共重合体は、芳香族オレフィンと共役ジエンとをモノマーとして、アニオン重合、カチオン重合、ラジカル重合等の從来公知の手法を用いて合成することができるが、共重合の状態を厳密に制御できることからアニオン重合の手法を用いることが好ましい。

【0011】かかる合成方法において、重合反応は通常、炭化水素系溶媒を使用して行われる。具体的にはペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素を挙げることが出来る。かかる炭化水素系溶剤のなかでも、溶解性、反応性の点でシクロヘキサンあるいはメチルシクロヘキサンが好ましく使用される。

【0012】上記炭化水素系溶媒に加えて、重合反応の制御、共役ジエン部分のミクロ構造の制御等の目的で極性溶媒を用いても良い。かかる極性溶媒としては、テト

ラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチルエーテル、メチルエチルエーテル、メチルtert-ブチルエーテル等のエーテル類、トリエチルアミン、テトラエチルエチレンジアミン等のアミン類、ホスフィン類等が挙げられる。

【0013】アニオン重合の際に用いられるアニオン重合開始剤としては、一般に有機リチウム化合物が用いられ、具体的にはエチルリチウム、n-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム等が挙げられる。これらのなかでも入手の容易さ、重合反応の開始能力等から、n-ブチルリチウムあるいはsec-ブチルリチウムが好ましく用いられる。また有機リチウム化合物を用いた場合、重合温度は、通常-20℃~120℃、好ましくは10℃~100℃の範囲である。反応温度が低すぎると重合速度が遅くなり、逆に重合温度が高すぎると有機リチウム化合物は潰れてしまう。重合は触媒および重合途中の重合体活性末端の失活を防ぐため、窒素やアルゴン等の不活性雰囲気下で行う必要がある。重合反応は用いる開始剤の濃度および種類によるが、通常は数分~数時間で終了し、ほぼモノマー仕込み比通り定量的に共重合体が得られる。

【0014】該共重合体の構造はモノマーである芳香族オレフィン、共役ジエンの重合溶液への添加方法、溶媒の選択等、從来既知の方法を適用して制御することができる。例えばスチレン-イソブレン-スチレン-トリブロック共重合体の場合には脂肪族炭化水素溶媒中、アニオン重合によって初めにスチレンを重合し、スチレンがほぼ完全に消費されたところでイソブレンを反応系に導入して反応させ、またイソブレンがほぼ完全に消費されたところで再びスチレンを導入して反応させることによって合成することができる。

【0015】水素添加反応に付される芳香族系ポリオレフィンは主としてラジアル構造を有するものであり、少なくとも70重量%がラジアル構造である芳香族系ポリオレフィンが好適である。ここでラジアル構造とはコアとそれから直鎖状に伸びる分岐鎖からなる構造のものを指し、したがって、ラジアル構造を有する芳香族系ポリオレフィンは星型重合体である。コアから伸びる分岐鎖数は、適用するコアの種類にもよるが少なくとも3分岐以上である。もちろんコアとして多官能のカップリング剤を用いることにより、さらに多くの分岐鎖数の星型重合体を得ることも理論上は可能ではあるが、合成は一般に分岐鎖が多くなるほど難しくなる。かかる合成面を工業的な観点から考慮すると、ラジアル構造を有する芳香族系ポリオレフィンは分岐鎖が3分岐あるいは4分岐である星型重合体が好ましく、より好ましくは4分岐のものである。これらは3分岐と4分岐の混合物であっても構わない。また合成上、低分子量の1分岐成分が生成することが避け得ない場合もあり、少量の1分岐成分を含

有しても良い。かかる1分岐成分の含有量は30重量%以下であることが好ましく、25重量%以下がより好ましい。1分岐成分が30重量%以上あると、樹脂の流動性は高くなるが該成形物は脆くなるためである。

【0016】ラジアル型の芳香族系ポリオレフィンは製法は特に限定しないが、例えばアニオン重合によって末端が活性状態である芳香族系ポリオレフィンを合成し、そこにカップリング剤を添加して重合体同士をカップリングさせることによって合成することができる。ここで用いるカップリング剤としてはテトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)エタン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)ヘキサン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)メタン、1, 2-ビス(トリクロロシリル)オクタン、ヘキサクロロジシラン、ヘキサクロロジシロキサン等のクロロシラン類、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラフェノキシシラン、メチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ビス(トリメトキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ヘキサメトキシジシロキサン、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ヘキサエトキシジシロキサン等のアルコキシラン類、シュウ酸ジメチル、マロン酸ジメチル、サクシン酸ジメチル、グルタル酸ジメチル、アジピン酸ジメチル、フタル酸ジメチル、イソフル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル等のエステル類、ジビニルベンゼン等のオレフィン等が挙げられる。これらのうちカップリング効率が高く、取扱いが容易であるという点からアルコキシラン類が好ましい。カップリング反応は、通常-20℃～120℃、好ましくは10℃～100℃の範囲である。反応温度が低すぎるとカップリング速度が遅くなり、逆に重合温度が高すぎると活性末端は潰れてしまう。カップリング反応は用いるカップリング剤の種類によるが、通常は数分～数時間で終了する。

【0017】本発明においては、該芳香族系ポリオレフィンを水添触媒存在下水素添加して脂環族系ポリオレフィンを得る。ここで水素添加とは該芳香族系ポリオレフィンに含まれる芳香環および炭素間不飽和二重結合を水素添加することである。ここで用いる水添触媒はかかる芳香環および炭素間不飽和二重結合を水素添加することのできる固体触媒であり、例えばニッケル、パラジウム、白金、コバルト、ルテニウム、ロジウム等の貴金属またはその酸化物、塩、錯体等の化合物をカーボン、アルミナ、シリカ、シリカ・アルミナ珪藻土等の多孔性担体に担持した固体触媒が挙げられる。これらのなかでもニッケル、パラジウム、白金をアルミナ、シリカ、シリ

カ・アルミナ珪藻土に担持したものが反応性が高く好ましく用いられる。かかる水添触媒は、その触媒活性によるが芳香族系ポリオレフィンに対して0.5～40重量%、好ましくは1.0～30重量%で使用することが好ましい。

【0018】水添反応条件は、通常、溶媒の存在下、水素圧30～250kgf/cm²(2.9MPa～24.5MPa)、反応温度70～250℃の範囲内で行われる。

反応温度が低すぎると反応が進行しにくく、反応温度が高すぎると分子鎖の切断による分子量の低下が起りやすくなり、好ましくない。分子鎖の切断による分子量低下を防ぎかつ円滑に反応を進行させるには、用いる触媒の種類および濃度、共重合体の溶液濃度、分子量等により適宜決定される適切な温度、水素圧により水添反応を行うことが好ましい。

【0019】水添反応の際に用いられる溶媒は、水添触媒の触媒毒とならない溶媒を選ぶことが好ましく、重合反応時の溶媒として用いられるシクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の飽和脂肪族炭化水素を好適に挙げる。その他に反応の活性を高める、あるいは分子鎖の切断による分子量の低下を抑制する目的で、テトラヒドロフラン、ジオキサン、メチルt-ブチルエーテル等のエーテル類、エステル類、アルコール類等の極性溶媒を、ポリマーの溶解性を妨げない範囲内で上記溶媒に加えても良い。本発明においては重合およびカップリング反応後の溶液状態のまま共重合体を単離することなく水添を行うことが好ましく、従って重合反応後の溶液そのまま、あるいはさらに必要な極性溶媒を加えた溶媒系にて水添反応を行う方法が挙げられる。

【0020】本発明では上記の溶媒系で、ポリマーの濃度が3～50重量%、好ましくは5～30重量%の範囲内で水添反応を行うことが好ましい。ポリマーの濃度が3重量%未満では、生産性、経済性の面から好ましくなく、50重量%を超えると溶液粘度が上がりすぎ取り扱い面、また反応性の面からも好ましくない。

【0021】本発明における脂環族系ポリオレフィンはラジアル構造の芳香族系ポリオレフィンを水素添加することによって得られるものであり、下記(1)～(4)

- (1) 芳香環水添率が90～99.5%である
- (2) 重クロロホルム中室温で測定した¹H-NMRスペクトルにおいて6.3～6.8ppmの領域に頂点ピークを実質的にシグナルを示さない
- (3) 還元粘度(トルエン中、0.5g/dl、30℃)が0.2以上
- (4) 熱変形温度が80℃以上

を全て満足する。

【0022】芳香環水添率とは原料である芳香族系ポリオレフィン中に含まれている芳香環の水素添加率のことであり、原料である芳香族系ポリオレフィンと水素添加後の脂環族系ポリオレフィンの¹H-NMRスペクトルを比較

することによって導出される。芳香環水添率が90%より低いと透明性が著しく低下し光ディスク基板としては不都合である。また、該水添率が99.5%より高いと透明性は満足するものの、反応に時間がかかり、分解反応も進行して分子量の低下を引き起こすこともある。芳香環水添率は好ましくは93~99.5%、より好ましくは96~99.5%である。なお、原料である芳香族系ポリオレフィンが芳香族オレフィンと共にジエンとの共重合体である場合には、芳香環以外に炭素間不飽和二重結合が含まれる。該二重結合は芳香環よりもはるかに容易に水素添加されるため芳香環水添率が90%以上の場合には完全に水素添加されていると考えて良い。

【0023】また、本発明における脂環族系ポリオレフィンは重クロロホルム中室温で測定した¹H-NMRスペクトルにおいてケミカルシフト6.3~6.8 ppmの領域に頂点ピークを持つシグナルを実質的に示さない。ケミカルシフト6.3~6.8 ppmの領域に頂点ピークを実質的に示さないとは、6.3~6.8 ppmの領域に頂点ピークを含むシグナルの積分強度の合計が0.0 ppmから2.0 ppmに存在するピークの積算強度の合計に対し0.5%以下であることを意味する。0.5%を超えるシグナルを含むと水添率が例えば96%の樹脂においても光線透過率が低下してトルエン中、400 nmにおける光線透過率は40%と大幅に低下する。なお0.0 ppmから2.0 ppmに起因するピークは脂環族系ポリオレフィンのピークである。6.3~6.8 ppmの領域に存在するシグナルは10連鎖程度以上の長鎖にわたる未水添の芳香族系オレフィンの連鎖に帰属される(N. Kato et al., Analytical Science, 7(supplement), 1605(1991))。かかる領域に頂点ピークを持つシグナルを示すような脂環族系ポリオレフィンは上述した芳香環水添率が高くても透明性が著しく低くなる傾向がある。一般に、均一系触媒を用いたポリマーの水添反応の場合には水添反応がランダムに進行する。従って、水添率が90%以上と高い場合には未水添の芳香族オレフィンの連鎖が長鎖にわたることは考えにくい。一方、固体触媒を用いた場合には水添反応はランダムには起こらず、ポリマーが1分子ずつ水添される傾向があることが知られている(F. S. Bates, J. Am. Chem. Soc., 110, 3542(1988))。本発明における芳香族系ポリオレフィンの水添反応についても芳香族系ポリオレフィンが1分子ずつ水添される傾向があり、その結果、芳香環水添率が高くても長鎖にわたる未水添の芳香族系オレフィンの連鎖が残ることは十分に有り得ることである。

【0024】上記の水添率および未水添芳香環の連鎖長を支配している要因としては、固体触媒の種類、反応溶媒の種類、反応温度、反応時間、水素圧力、攪拌速度などの反応条件、直鎖型、ラジアル型などのポリマー構造、バッチ式、連続式などの反応方法などを挙げることができる。特にラジアル型ポリマーは水添率が高くても

¹H-NMRスペクトルにおいて上述したシグナルを示す場合が顕著であり、本発明のように水添率および該シグナルを示さないことを規定することにより透明性が高く、疊りの少ないポリマーが得られる。

【0025】かくして得られる本発明における脂環族系ポリオレフィンは、上記水添反応によりポリマー鎖の一部が切れる傾向があり、脂環族系ポリオレフィンに占める1分岐成分のものの割合が増加することがある。本発明における脂環族系ポリオレフィン中に占めるラジアル構造体は50重量%以上が好ましく、1分岐成分のものの割合は50重量%以下であることが好ましい。

【0026】また分子量の指標として希薄溶液中で測定した還元粘度を把握することも必要である。本発明においては、濃度0.5 g/dLのトルエン溶液中、30°Cで測定した還元粘度 η_{av}/c で表示すると、0.2以上、好ましくは0.2~1.0 dL/g、より好ましくは0.3~3 dL/gの範囲である。0.2 dL/gより小さく成型物の機械的強度が不足する。また1.0 dL/gより大きくなると成型時の成型加工性が悪化する傾向となる。脂環族系ポリオレフィンの分子量は、成形物の機械的強度ならびに成形時の成形加工性を勘案すると、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により測定したポリスチレン換算の数平均分子量(Mn)で、20,000~1,000,000の範囲のものが好ましく、より好ましくは30,000~800,000の範囲のもの、より好ましくは30,000~500,000の範囲のものである。数平均分子量が20,000より低いと機械的強度が不足し、1,000,000より高いと溶融粘度が高すぎて成形が困難となり好ましくない。

【0027】また本発明における脂環族系ポリオレフィンの熱変形温度(HDT)は温度80°C以上、好ましくは100°C以上の温度域においても光ディスクのランダムループ構造やピットが安定に保たれる必要がある。これは一つには近年カーナビゲーションなどの急速な広がりにより道路情報を光ディスク基板に記録したものが発売されているが車中温度は80°C程度と高温に上昇する可能性があるため少なくともこの温度以上の熱変形温度を有する必要がある。

【0028】また、本発明における脂環族系ポリオレフィンの光線透過率は85%以上であることが望ましい。ここで、光線透過率とはJISK7105-1981(測定法A)に従い、厚さ2mmの成形板の全光線透過率を測定したものである。光線透過率が85%未満の場合には、樹脂内に光が吸収されるため、光ディスク基板としては適さない。

【0029】また、本発明における脂環族系ポリオレフィンのヘイズは5%以下である事が望ましい。ここでヘイズとはJISK7105に従い、厚さ2mmの成形板のヘイズを測定したものである。ヘイズが5%より大きい場

合には光が散乱してしまうため、光ディスク基板としては適さない。

【0030】水添反応終了後は、遠心、濾過などの公知の後処理方法により触媒の除去を行うことが出来る。光学材料用途に用いる本発明では、樹脂内の残留触媒金属成分は出来る限り少なくする必要があり、かかる残留触媒金属量が10 ppm以下が好ましく、より好ましくは1 ppm以下である。水添触媒を除去した重合体溶液から、溶媒の蒸発留去、ストリッピングあるいは再沈殿等の方法により目的の水素化共重合体を得ることが出来る。

【0031】光ディスクの高密度記録化ではDVDのようにスタンパー形状の転写性に対する要求がますます厳しくなる上、1枚のディスク基板自体は、従来のCDの1.2mmからDVDの0.6mmのものへと行った具合に薄いものへと移行している。本発明の光ディスク基板は厚みは1.2mm以下のもので幅広い光ディスク分野に用いる事ができる。本発明の光ディスク基板は、従来公知の射出圧縮成形機等の光ディスク成形設備を使用して製造することが可能である。光ディスク基板の射出圧縮成形法では、成形条件は、基板厚みや記録密度に大きく依存し、使用する材料にあわせて最適化する必要がある。使用する樹脂材料の重合度にもよるところが大きいが、成形時の溶融温度を脂環族系ポリオレフィンのガラス転移温度を基準にして(ガラス転移温度+150)℃-(ガラス転移温度+210)℃が好ましい。(ガラス転移温度+150)℃より溶融温度が低い場合には、樹脂の溶融粘度が高すぎるため、良好な転写性を実現できない。また、(ガラス転移温度+210)℃以上の樹脂温度で成形する場合には、溶融時の熱劣化が激しいため、韌性が不足し、金型からの取出し時に破損する恐れが出てくる。通常はヒンダードフェノール系の安定剤では溶融時の熱劣化が激しいため、ヒンダードフェノール基含有アクリレート系化合物やベンゾフラン系安定剤を熱安定剤として含有する樹脂を使用することが好ましい。

【0032】成形時の金型温度は、使用する脂環族系ポリオレフィンの(ガラス転移温度-40℃)から(ガラス転移温度-10℃)程度の範囲が好ましい。金型温度が(ガラス転移温度-40℃)より低い場合には、高密度のスタンパーでの良好な転写を実現することができない。金型温度が、(ガラス転移温度-10℃)より高い場合には、転写性自体は向上するものの、ポリマーのガラス転移温度と近すぎるため、金型からの取り出し時に変形を受け、好ましくない。金型温度は、必要な転写性を満足する範囲で選択される。

【0033】本発明の光ディスク基板は、その目的に応じた記録層、反射層、保護層等を設けた後、場合に応じて貼りあわされ、光ディスクとして利用される。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、透明性が極めて高く、また光学等方性、寸法安定性、耐熱性にも優れている脂環族系ポリオレフィンを用いているので、透明性が良好な光ディスク基板を与えることができる。

【0035】

【実施例】以下、実施例により本発明の実施の形態を説明するが、これらは本発明の発明を制限するものではない。

【0036】シクロヘキサン、メチルn-ブチルエーテル(溶媒)、ステレン、イソブレンは、すべて蒸留精製を行い充分に乾燥したものを用いた。

【0037】n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウムは関東化学(株)よりそれぞれ濃度1.57M、1.00Mのn-ヘキサン溶液を購入し、そのまま用いた。

【0038】テトラメトキシシランは信越化学工業(株)より、またビス(トリメトキシシリル)エタンはAldrichより購入し、それぞれ濃度3.0重量%のシクロヘキサン溶液に調製し、該溶液中にモレキュラーシーブ4Aを入れ充分に脱水したものを用いた。

【0039】Ni/シリカ・アルミナ触媒(Ni担持率65重量%)、Pd/アルミナ触媒(Pd担持率1重量%)はAldrichより購入し、そのまま用いた。

【0040】実施例及び参考例で行った各種物性測定は以下の方法で行ったものである。

熱変形温度(HDT)：JIS K7207に準じて行った。試験片形状：幅4.0mm、高さ12mm、長さ110mm 荷重181.3(N/cm²)

還元粘度：濃度0.5g/dLのトルエン溶液の、30℃における還元粘度η₁₀₀/。を測定した。

【0041】数平均分子量、分岐度：ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(昭和電工(株)製GPC、Shodex System-11)により、THFを溶媒として測定し、ポリスチレン換算の分子量および分岐度を測定した。

【0042】水添率：JEOL JNM-A-400型核磁気共鳴吸収装置を用い、¹H-NMR測定により定量した。

【0043】全光線透過率およびヘイズ：日本電色工業(株)製自動デジタルヘイズメーターUDH-20Dを使用して測定した。

【0044】ディスク成形：かかる脂環族系ポリオレフィンを合成し記録層、反射層、保護層等を設けた後、射出成形機(日精樹脂工業(株)製の商品名「M040D3H」)により、DVD用の金型とランド-グループ構造を有するスタンパー(容量2.6GB)を使用し、0.6mm厚のディスク基板をシリnder温度、射出成形用金型温度を制御して射出圧縮成形によりDVDディスクの成形を行った。

【0045】[実施例1]容量5Lのステンレス製オート

11

クレープの内部を十分に乾燥し、窒素置換した後シクロヘキサン3350g、ステレン539gを仕込んだ。続いてs-ブチルリチウム10.5mmolを加えて重合を開始した。温度40℃で2.0時間攪拌してステレンを完全に反応させた後、イソブレンを60g加えて50℃で2.0時間反応させた。さらにテトラメトキシシラン2.3mmolに相当する量を加え50℃で2.0時間反応させた。その後エタノール5mlを加えラジアル型ステン-イソブレンブロック共重合体を得た。この共重合溶液にNi/シリカ・アルミナ触媒(Ni担持量6.5重量%)を50g、メチル-*t*-ブチルエーテル530gを加え、水素圧100kgf/cm²(9.8MPa)、温度180℃で6時間水添反応を行った。攪拌速度は800rpmで行った。常温に戻し窒素置換を十分におこなった後、溶液をオートクレープより取り出して孔径0.1ミクロンのメンプランフィルター(住友電工(株)製フルオロポア)を用いて加圧濾過を行ったところ、無色透明な溶液が得られた。GPC測定から分岐鎖1本に相当する数平均分子量40,000の成分が40%程度含まれる混合物であることが分かった。この溶液に安定剤としてIrganox1010(チバガイギー社製)を重合体に対して0.5重量%加えてから、減圧濃縮、フラッシングを行い溶媒を留去して塊状の無色透明な水素化ステン-イソブレン共重合体を得た。かかる重合体の濃度0.5g/dLのトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c は0.41dL/gであった。¹H-NMRスペクトルの測定で水添率を調べたところ98%であった。この¹H-NMRスペクトルには6.3ppm~6.8ppmに頂点ピークを有するシグナルは認める事はできなかった。HDTは108℃であった。この重合体の諸特性を表1に示す。さらにこの樹脂を使用してシリンドー温度335℃、射出成型用金型温度は固定側109℃、可動側111℃としてDVD-RAMディスクを成型した。

30

12

【0046】[実施例2]重合に用いるモノマー量をステレン547g、イソブレン63gに、重合開始剤として加えるsec-ブチルリチウムを10.5mmolに、カップリング剤としてビス(トリメトキシシリル)エタンを2.5g加えることに変更した他は実施例3と同様にして重合、カップリング、水添反応を行い、水素化ステレン-イソブレン共重合体を得た。得られた水素化ステレン-イソブレン共重合体の濃度0.5g/dLのトルエン溶液中、30℃で測定した還元粘度 η_{sp}/c は

10 0.68dL/gであった。¹H-NMRスペクトルの測定で水添率を調べたところ99%であった。この¹H-NMRスペクトルには6.3ppm~6.8ppmに頂点ピークを有するシグナルは認める事はできなかった。GPC測定から、4分岐成分は5.5重量%以上であり、分岐鎖1本に相当する数平均分子量4.6万の成分が2.6%程度含まれる混合物であることが分かった。DSCにより測定したガラス転移温度は145℃であった。HDTは105℃であった。この重合体の諸特性を表1に示す。さらにこの樹脂を使用してシリンドー温度335℃、射出成型用金型温度は固定側109℃、可動側111℃としてDVD-RAMディスクを成型した。

【0047】

【表1】

	実施例1	実施例2
η_{sp}/c (dL/g)	0.41	0.68
HDT(℃)	108	105
水添率(%)	98	99
光線透過率(%)	92	93
ヘイズ値(%)	1	1
屈折率	1.61	1.61
吸水率(重量%)	0.02	0.03

フロントページの続き

(72)発明者 岩田 薫

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

(72)発明者 松村 俊一

山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社岩国研究センター内

F ターム(参考) 4F071 AA12 AA22 AA78 AA88 AF30

AF31 AF45 AF45Y AG07

AH19 BB05 BC01

4J100 AB00P AB02P AB03P AS01Q

AS02Q AS03Q AS04Q CA01

CA04 CA31 DA01 DA09 DA22

HA05 HB02 HB17 HB36 HC09

HC13 HC33 HC38 HD22 HE14

HG03 JA36

5D029 KA12